Über

einige unsymmetrische Alkylphenylhydrazine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Alfred Georg Robisch
aus Döbeln.

Rostock.
Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.
1897.

Referent: Herr Professor Dr. **Michaelis.**

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0092

Einleitung.

Wie die Amine vom Ammoniak, so leiten sich die Hydrazine von dem Hydrazin oder Diamid $H_2N.NH_2$, einem Analogon des flüssigen Phosphorwasserstoffes $H_2P.PH_2$, ab. Schon lange bevor das freie Hydrazin aus der sogenannten Diazoessigsäure, beziehentlich einem Polymerisationsprodukt derselben, aus der Triazoessigsäure, durch Kochen mit Wasser von Curtius[1] dargestellt worden war, kannte man Derivate desselben, von denen besonders die von Emil Fischer[2] entdeckten aromatischen Hydrazine hohe Bedeutung beanspruchen. E. Fischer lehrte zuerst 1875 das phenylhydrazinsulfosaure Kali durch Kochen mit Salzsäure in Phenylhydrazinchlorhydrat umwandeln und daraus mit Alkalilauge das freie Phenylhydrazin abscheiden, einen ungemein reaktionsfähigen Körper, der alsbald das eingehendste Studium erfuhr. Die einfachsten Derivate des Phenylhydrazin sind diejenigen, welche durch Ersetzung eines H-Atomes in der Imido- und Amidogruppe gegen einen Alkyl- oder Säurerest erhalten werden.

Die dadurch entstandenen unsymmetrischen Phenylhydrazine wurden nach einem Vorschlag von A. Michaelis[3] als α-, die symmetrischen als β-Verbindungen bezeichnet.

E. Fischer[4] erhielt zuerst das unsymmetrische

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27. 775.

[2] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8. 589.

[3] Annalen 252. 269.

[4] Annalen 190. 174.

Diphenylhydrazin $(C_6H_5)_3.N.NH_2$, welches sich in seinem Verhalten dem Phenylhydrazin anschliesst, während das symmetrische Diphenylhydrazin

$$C_6H_5NH-NHC_6H_5$$

oder Hydrazobenzol in engem genetischen Zusammenhange mit den Azoverbindungen steht. E. Fischer[1] stellte sekundäre unsymmetrische aromatische Hydrazine zuerst her, indem er Nitrosomethylanilin mit Eisessig und Zinkstaub in der Kälte reduzierte. Es bildet sich hierbei immer Methylanilin zurück, dasselbe wird in grösserer Menge erhalten bei zu starker Reduktion und zu hoher Temperatur, weshalb dieselbe während des Vorganges nicht über 10^0—20^0 steigen soll.

Das gebildete α-Methylphenylhydrazin ist also immer durch Methylanilin verunreinigt, von welchem es sich nicht durch fraktionierte Destillation trennen lässt. Fischer behandelt deshalb die rohe Base mit 40 % Schwefelsäure und fällte mit absolutem Alkohol das schwefelsaure α-Methylphenylhydrazin aus, welches in diesem sehr schwer löslich ist. In gleicher Weise stellt derselbe Chemiker[2] α-Äthylphenylhydrazin her.

Beide Basen reduzieren in der Kälte Fehling'sche Lösung nicht und geben, wie E. Fischer und Ehrhardt[3] fanden, in alkoholischer ader ätherischer Lösung mit HgO oxydiert, feste wohlcharakterisierte Verbindungen, Tetrazone.

Die beiden Basen vereinigen sich ferner mit Äthylbromid und Äthyljodid, so z. B. das α-Äthylphenylhydrazin mit Äthylbromid zu wasserlöslichem Diäthylphenylhydrazoniumbromid, welches durch Reduktion Diäthylanilin liefert.

E. Fischer und W. Ehrhardt[4] untersuchten nun

[1] Annalen 190. 152; 236. 198.

[2] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8. 1642.

[3] Annalen 199. 325.

[4] Annalen 199. 325.

die Einwirkung des Äthylbromid auf Phenylhydrazin und beobachteten hierbei die Bildung von Diäthylphenylhydrazoniumbromid

$$C_6H_5N_2H_2(C_2H_5)_2Br,$$

von α-Äthylphenylhydrazin

$$C_6H_5N(C_2H_5)NH_2$$

und von symmetrischem β-Äthylphenylhydrazin

$$C_6H_5NH.NH(C_2H_5),$$

welches sie Hydrazophenyläthyl nannten. Gleichzeitig fand in geringer Menge die Bildung eines Öles statt, welches sich, wie Fischer und Ehrhardt[1] schon früher vermuteten, als Azophenyläthyl

$$C_6H_5N:NC_2H_5$$

erwies.

Zur Trennung des α-Äthylphenylhydrazin von unzersetztem Phenylhydrazin und β-Äthylphenylhydrazin benutzten die genannten Chemiker das verschiedene Verhalten dieser Verbindungen gegen HgO in ätherischer Lösung, durch welches das primäre Hydrazin vollständig zersetzt, die sekundäre α-Verbindung in ein Tetrazon übergeführt und die β-Verbindung nicht verändert wird.

Auch ungesättigte Radikale lassen sich in das Phenylhydrazin einführen und zwar erhielten E. Fischer und Knoevenagel[2] durch Eingiessen von Allylbromid in Phenylhydrazin in ätherischer Lösung ein Allylphenylhydrazin, das wie später von Michaelis und Claessen[3] gezeigt wurde, zu $^2/_3$ aus der unsymmetrischen und zu $^1/_3$ aus der symmetrischen Base bestand.

In das Phenylhydrazin lassen sich ebenfalls Säurereste einführen, und zwar erhält man nur β-Derivate bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Phenylhydrazin. E. Fischer[4] erhielt so bei Behandlung von Phenylhydrazin mit Essigsäureanhydrid oder beim Kochen der Base mit

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11. 613.
[2] Annalen 239. 194.
[3] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 2233.
[4] Annalen 190. 129.

Eisessig β-Acetylphenylhydrazin $C_6H_5NH.NH(C_2H_3O)$. Die gleiche Verbindung stellte Just[1] durch Erwärmen von Phenylhydrazin mit Acetamid her.

Aus α-Methylphenylhydrazin gelang es Fischer[2] durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid Methylacetylphenylhydrazin zu erhalten, in welches derselbe Chemiker durch Einwirkung von Natrium und Jodmethyl in einer Xylollösung eine weitere Methylgruppe einführte unter Bildung von Dimethylacethylphenylhydrazin.

$$(C_6H_5N(CH_3)N(CH_3)(C_2H_3O).$$

A. Michaelis[3] machte 1886 die Beobachtung, dass metallisches Natrium auf Phenylhydrazin in der Wärme unter Bildung von Natriumphenylhydrazin und Freiwerden von Ammoniak einwirkt, und dass die Reaktion nach folgender Gleichung verläuft:

$$3\,C_6H_5NHNH_2 + 2\,Na = 2\,C_6H_5.NNaNH_2 + C_6H_5NH_2 + NH_3.$$

Das Natriumphenylhydrazin ist ein ungemein umsetzungsfähiger Körper; es blieb zunächst unerklärt, ob das Natrium in die Imid- oder Amidgruppe eingetreten war. Zum Zwecke des Nachweises wurde das Natriumphenylhydrazin der Einwirkung von Bromäthyl unterworfen und das erhaltene Produkt mit HgO in ätherischer Lösung oxydiert. A. Michaelis erhielt auf diese Weise einen festen Körper, der mit dem früher von E. Fischer und Ehrhardt[4] aus α-Äthylphenylhydrazin dargestellten Tetrazon identisch war. Da der Vorgang der Tetrazonbildung nach folgender Gleichung verläuft,

$$2\,\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!>N.NH_2 + HgO = \begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!>N.N=N.N<\!\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix},$$

so ist dadurch zweifellos bewiesen, dass unsymmetrisches

[1] Ber. d. deutsch chem. Ges. 19. 1202.
[2] Annalen 239. 250.
[3] Ber. d. deutsch chem. Ges. 19. 2448.
[4] Annalen 199. 325.

α-Äthylphenylhydrazin erhalten worden war und zwar nach der folgenden Gleichung:

$$C_6H_5 . NNa . NH_2 + BrC_2H_5 = C_6H_5N(C_2H_5)NH_2 + NaBr.$$

Es war also das Natrium in die Imidgruppe eingetreten. Es ist auf diese Weise von A. Michaelis eine ausgiebige Methode geschaffen worden, welche durch Einwirkung von Halogenalkylen auf Natriumphenylhydrazin zu unsymmetrischen alkylierten Phenylhydrazinen, durch Einwirknng von Säurechloriden zu α und $\alpha\beta$-Verbindungen führt.

A. Michaelis und Philips[1] stellten mit Hülfe des Natriumphenylhydrazins das α-Äthyl-, αi-Propyl-, αi-Butyl, αi-Amylphenylhydrazin her.

Durch Behandlung von Natriumphenylhydrazin mit Benzylchlorid erhielten Michaelis und Philips[2] ferner das α-Phenylbenzylhydrazin; die gleiche Verbindung erhielt O. Antrick[3] durch Reduktion des Nitrosophenylbenzylamin in Alkohol mit Zinkstaub und Eisessig.

Auch ungesättigte Alkylreste können mit Hülfe des Natriumphenylhydrazins in Phenylhydrazin eingeführt werden. Die so erhaltenen ungesättigten α-Phenylhydrazine sind durch ihr von den gesättigten Verbindungen abweichendes Verhalten gegen HgO charakterisiert. A. Michaelis und Claessen[4] stellten durch Einwirkung von Allylbromid auf Natriumphenylhydrazin das α-Allylphenylhydrazin her, welches durch Oxydation mit $FeCl_3$ ein Tetrazon, mit HgO jedoch kein solches bildet. Das von denselben Chemikern dargestellte α-Styrylphenylhydrazin

$$C_6H_5N(CH_2 . CH=CH . C_6H_5)NH_2$$

zeigte das gleiche Verhalten, während es sich gegen Benz-

[1] Annalen 252. 270—284.
[2] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19. 2451; 20. 2487.
[3] Annalen 227. 361.
[4] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22. 2239.

aldehyd wie ein unsymmetrisches Phenylhydrazin verhielt, bildete es durch Oxydation mit HgO kein Tetrazon.

Ferner reagieren auch Bromide zweiwertiger Alkohole, z. B. $C_2H_4Br_2$ mit Natriumphenylhydrazin, wie A. Michaelis und Burchardt[1] zeigten, unter Bildung von α-Äthylenphenylhydrazin.

$$\left(\begin{array}{l} C_6H_5N<\begin{array}{l}NH_2\\ C_2H_4.\end{array} \\ C_6H_5N<\begin{array}{l}\\ NH_2\end{array}\end{array}\right)$$

A. Michaelis und Schmidt[2] studierten die Einwirkung des Kalium auf Phenylhydrazin, dasselbe wirkt energischer und schon bei niedriger Temperatur vielfach unter Feuererscheinung ein, indem Kaliumphenylhydrazin $C_6H_5NKNH_2$ gebildet wird.

Ein Versuch von Michaelis und Philips[3], das eine oder beide Wasserstoffatome der Gruppe NH_2 im unsymmetrischen Athylphenylhydrazin durch Natrium oder Kalium zu ersetzen, misslang, das energischer wirkende Kalium bildete $C_6H_5NKNH_2$, welches mit Wasser primäres Phenylhydrazin regenerierte.

Die Einwirkung von Säureanhydriden und Säurechloriden auf Natriumphenylhydrazin verläuft sehr energisch; da die Säureradikale sehr leicht in die Amidgruppe eintreten, so bilden sich sowohl α- und β-, als auch $\alpha\beta$-Derivate.

Michaelis und Schmidt[4] beobachteten bei der Behandlung von Natriumphenylhydrazin mit Essigsäureanhydrid nur die Bildung von β-Acetylphenylhydrazin, was sich durch folgende zwei Gleichungen erklärt.

$$\text{I. } C_6H_5NNaNH_2 + (C_2H_3O)_2O = C_6H_5NNa.NH(C_2H_3O) + CH_3COOH.$$

$$\text{II. } C_6H_5NNaNH(C_2H_3O) + CH_3COOH = C_6H_5NH.NH(C_2H_3O) + CH_3COONa.$$

---

[1] Berichte d. deutsch. chem. Ges. 21. 3203.

[2] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20. 43.

[3] Annalen 252. 295.

[4] Annalen 252. 304.

Mit Acetylchlorid erhielt Schmidt[1] das β-Acetylphenylhydrazin und $\alpha\beta$-Diacetylphenylhydrazin, jedoch keine α-Verbindung.

Mit n-Butyrylchlorid reagiert das Natriumphenylhydrazin sehr energisch, es bildet sich hierbei viel β-Butyrylphenylhydrazin und nur wenig α-Verbindung. Mit Benzoylchlorid beobachtete Schmidt[2] bei gewöhnlicher Temperatur die Bildung von β-Benzoylphenylhydrazin und $\alpha\beta$-Dibenzoylphenylhydrazin; wenn jedoch die Reaktion innerhalb bestimmter Grenzen verlief, so entstanden die α-, β- und $\alpha\beta$-Verbindungen neben einander. Das symmetrische Benzoylphenylhydrazin erhielt E. Fischer[3] durch Eintragen von Benzoylchlorid in Phenylhydrazin in ätherischer Lösung, desgleichen Just[4] durch Erwärmen von Phenylhydrazin mit Benzamid. Das α-Acetylphenylhydrazin, welches Michaelis und Schmidt aus Natriumphenylhydrazin und Acetylchlorid nicht erhalten konnten, wurde von O. Widmann[5] durch Kochen des $\alpha\beta$-Diacetphenylhydrazins mit 10 % Schwefelsäure hergestellt. Die gleiche Verbindung gewannen v. Pechmann und P. Runge[6] bei der Spaltung des Acetylformazylwasserstoffes. Das Phenylhydrazin und seine Derivate dienen als Ausgangsmaterial zur Darstellung einer Reihe interessanter Verbindungen, unter anderen auch des Indols und seiner Homologen.

Die ersten Kenntnisse über das Indol stammen aus dem Jahre 1865, in welchem Baeyer und Knop[7] durch Erhitzen vieler Indigoderivate mit Zinkstaub, und ebenso eines mit Zinn und Salzsäure aus Indigo erhaltenen Re-

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20. 47.
[2] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20. 48.
[3] Annalen 190. 195.
[4] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19. 1203.
[5] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27. 2964.
[6] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27. 1694.
[7] Annalen 756.

duktionsproduktes, das Indol darstellten. Die erste synthetische Darstellung des Indols unternahmen Baeyer und Emerling[1] 1869 durch Reduktion der o-Nitrozimmtsäure, indem sie dieselbe mit Kali und Eisenfeile zusammenschmolzen. Das Indol selbst wurde von Brieger[2] in geringer Menge in den menschlichen Exkrementen entdeckt und von demselben Chemiker[3] aus Leber, von E. Salkowski[4] aus Fleisch dargestellt. Auf Orthocondensation beruhen ferner die pyrogenen Bildungen des Indols aus alkylirten Anilinen und Toluidinen, so z. B. entsteht es beim Durchleiten des Äthylanilins durch ein glühendes Rohr (Caro, Baeyer)[5] und besonders reichlich gewann es Fileti[6] aus o-Cumidin mit PbO.

Schliesslich entsteht das Indol noch aus Albuminaten bei der Pankreasfäulnis, wie Nencki[7] nachwies, sowie neben Skatol beim Schmelzen von Albumin mit Kali nach Engler und Janecke[8] und Nencki[9].

Trotz einer verhältnismässig grossen Anzahl von Darstellungsmethoden blieb die Herstellung von Indol und seinen Derivaten dennoch ziemlich schwierig, bis E. Fischer eine Methode ausgearbeitet hatte, die die synthetische Darstellung der mannigfaltigsten Indolderivate gestattet.

E. Fischer und Fr. Jourdan[10] brachten zuerst α-Methylphenylhydrazin mit der berechneten Menge Brenztraubensäure zusammen und beobachteten die Bildung eines krystallinisch erstarrenden Öles, welches sich als

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2, 680.
[2] Journal f. prakt. Chem. 17, 133.
[3] Hoppe-Seylersche Zeitschrift f. physikal. Chem. 3, 141.
[4] Hoppe-Seylersche Zeitschrift f. physikal. Chem. 8, 462.
[5] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10, 692. 10, 1263.
[6] Gazetta chimica italiana 13, 378.
[7] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 1593; 8, 336.
[8] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9, 1411.
[9] Journal f. prakt. Chem. 17, 98.
[10] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 2245.

Methylphenylhydrazonbrenztraubensäure

$$C_6H_5N(CH_3)N.C<\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix}$$

erwies.

Diese Säure zeigte gegen mässig starke Salzsäure in der Wärme ein eigenartiges Verhalten, welches E. Fischer und O. Hess[1] näher studierten. Dieselben fanden, dass durch den Einfluss der Salzsäure ein N- und 3 H-Atome aus der Methylphenylhydrazonbrenztraubensäure herausgenommen wurden unter Bildung von Ammoniak und eines Pyrrolringes. Die mit Sternchen bezeichneten Atome traten aus und es entsteht die Methylindolcarbonsäure

$$C_6H_4\underset{\substack{|\\CH_3}}{\overset{*}{H}N}.\overset{*}{N}:C<\begin{matrix}CH.H^*_{2*}\\COOH\end{matrix}$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH\\NCH_3\end{matrix}>C-COOH+NH_3.$$

Dieses Verfahren ist jedoch nicht mehr anwendbar bei den primären Hydrazinen und noch weniger bei den Verbindungen der Hydrazine mit den gewöhnlichen Ketonen und Aldehyden; leicht gelingt indessen auch hier die Überführung in Indole durch Schmelzen mit Chlorzink. Diese letztere Methode von E. Fischer[2] ist brauchbar für die primären und sekundären aromatischen Hydrazine, ferner für alle gesättigten Ketone und Ketonsäuren, welche neben dem Carbonyl ein Methyl oder Methylen enthalten, und endlich für die Mehrzahl der Aldehyde. So gelang es aus Phenylhydrazinen und Ketonen eine Reihe von Indolderivaten zu erhalten,

z. B. aus

$$C_6H_5N_2H:C<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} \qquad C_6H_4<\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}>C-CH_3+NH_3$$

Acetonphenylhydrazon. Methylketol.

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17. 559.

[2] Annalen 236. 316.

$$\text{aus } C_6H_5N_2H:C<\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix} = C_6H_4 \begin{matrix}CH\\ \\ NH\end{matrix} C - C_6H_5 + NH_3$$

Acetophenonphenylhydrazon Phenylindol

Aus Aldehyden und Phenylhydrazin wurden ebenfalls eine grosse Anzahl Indolderivate gewonnen,

so z. B. aus

$$C_6H_5N_2H:CH.CH_2.CH_3 = C_6H_4 \begin{matrix}C-CH_3\\ \\ NH\end{matrix} CH + NH_3$$

Propylidenphenylhydrazon Skatol

$$\text{aus } C_6H_5\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{N}}.N:CH.CH_2.CH_3 = C_6H_4 \begin{matrix}C.CH_3\\ \\ NCH_3\end{matrix} CH$$

Propylidenmethylphenylhydrazon. Dimethylindol.

Die Darstellung der Indole aus sek. Phenylhydrazinen mit Brenztraubensäure geschieht, wie Fischer[1] zeigte und wie schon oben angeführt, sehr leicht schon durch Einwirkung von Salzsäure, aus primären aromatischen Hydrazinen schwerer und nur durch Chlorzink.

E. Fischer und Jourdan[2] stellten zunächst die Benzol-α-azopropionsäure, beziehentlich die Phenylhydrazonbrenztraubensäure durch Vermischen äquivalenter Mengen Brenztraubensäure mit Phenylhydrazin in Äther unter Abkühlung her. Den Äthylester dieser Säure erhielt Gerson[3] beim Erwärmen von Cyanmilchsäuresester

$$CH_3.C(CN)(OH).CO_2C_2H_5$$

und Phenylhydrazin, derselbe wurde ferner aus der Natriumverbindung des Äthylacetessigesters und Diazobenzolchlorid von Japp und Klingemann[4] gewonnen.

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17. 559.
[2] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16. 241; 17. 578.
[3] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19. 2968.
[4] Annalen 247. 208.

E. Fischer erhielt aus diesem Ester mit Chlorzink zunächst einen Indolcarbonsäureester:

$$C_6H_5NH.N:C<\begin{matrix}CH_3\\CO_2C_2H\end{matrix}=C_6H_4<\begin{matrix}C.COOC_2H_5\\NH\end{matrix}+NH_3.$$

welcher dann durch anhaltendes Schmelzen mit Kalk Indol und Carbonat lieferte.

Schwieriger gestaltet sich die Reaktion der β-Ketonsäureester von der Formel $R.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$ mit primärem Phenylhydrazin, es bilden sich hierbei analog den Ketonen Derivate von der Formel

$$C_6H_5—NHN:C<\begin{matrix}R\\CH_2.CO_2C_2H_5,\end{matrix}$$

diese sind aber äusserst unbeständig und verlieren sofort ein Molekül Alkohol, dabei in Pyrazolone übergehend

$$C_6H_5NHN:C<\begin{matrix}R\\CH_2CO_2C_2H_5\end{matrix}$$

$$-C_2H_5OH=C_6H_5N<\begin{matrix}CO.CH_2\\|\\N=CR.\end{matrix}$$

Diese Verbindungen sind von Knorr[1] genauer untersucht worden. E. Fischer[2] gelang es daher nur bei sofortiger Einwirkung von Chlorzink auf die aus Phenylhydrazin und Acetessigester erhaltene Verbindung, neben dem in grosser Menge gebildeten Phenylmethylpyrazolon auch Indolderivate zu erhalten. Die Reaktion des Acetessigesters mit unsymmetrischem sekundären Phenylhydrazin verläuft dagegen sehr leicht und lässt sich das erhaltene Produkt ohne Schwierigkeit in ein Indolderivat überführen.

[1] Annalen 238. 137.
Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20. 2545.
[2] Annalen 236. 120.

Die Darstellung von Homologen des Indols erfuhr Erweiterung durch die Beobachtung, dass beim Erhitzen von Anilin mit Verbindungen, welche die Gruppe $COCH_2Cl$ enhalten, Indolderivate entstehen. So erhielt Aug. Bischler[1] durch Kochen des von Möhlau[2] aus Anilin und Phenacylbromid erhaltenen Phenacylanilids

$$C_6H_5CO . CH_2NH . C_6H_5$$

mit Anilin Pr-2 Phenylindol.

In analoger Weise stellten Aug. Bischler und Firemann[3] durch Kochen des Desylanilids

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CO . CH . C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad NHC_6H_5 \end{array}$$

mit Anilin das Pr-2-3-Diphenylindol her.

$$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \; CC_6H_5 \; \diagdown \\ \\ \diagdown \; NH. \; \diagup \end{array} CC_6H_5$$

Durch Behandeln mit überschüssigem Anilin und Chlorzink erhielten R. Rapp und F. S. Murray[4] aus Benzoin durch Ringschliessung dieselbe Verbindung, das Pr-2-3-Diphenylindol

$$C_6H_5NH_2 + \begin{array}{l} CO . C_6H_5 \\ | \\ CH . OH . C_6H_5 \end{array} = C_6H_4 \begin{array}{c} C - C_6H_5 \\ \\ NH. \end{array} C . C_6H_5 + 2H_2O.$$

E. Fischer[5] machte im Anschluss an seine oben erwähnten eingehenden Untersuchungen über das Indol im Einverständnis mit A. von Baeyer[6] und sich an dessen Vorschläge zur Nomenklatur kohlenstoffhaltiger Verbin-

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25. 2860.

[2] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15. 2480.

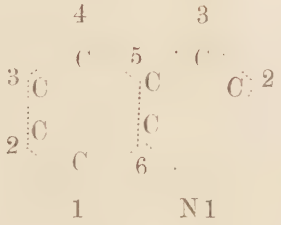
[3] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26. 1336.

[4] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26. 2638.

[5] Annalen 236. 121.

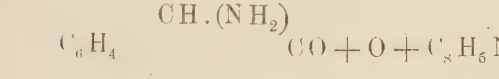
[6] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17. 960.

dungen anschliessend, folgende Vorschläge: Der stickstoffhaltige Ring des Indols, welcher nichts anderes als ein Pyrrolring ist, erhält das Symbol Pr und die Zählung der Glieder beginnt im Pyrrolring beim Stickstoff, im Benzolring (Symbol Bz) mit dem dem Stickstoff korrespondierenden Kohlenstoffatom im Sinne folgenden Schemas:



Da bisher in stickstoffhaltigen Ringen, z. B. beim Chinolin, der Stickstoff nicht mitgezählt wurde, so erschien es zweckmässig, um Irrtümer zu vermeiden, der Zahl für die Stellung des Stickstoffs als Index ein n oder N beizufügen.

Vom Indol beziehentlich von dessen hypothetischem Hydro-Derivat leitet sich durch Oxydation das Isatin ab. Dasselbe wurde schon von Erdmann[1] und Laurent[2] bei der Oxydation des Indigo mit Salpetersäure oder Chromsäure erhalten. Baeyer[3] stellte das Isatin durch Behandlung von Aminooxindol mit salpetriger Säure, Eisenchlorid und Kupferchlorid her.

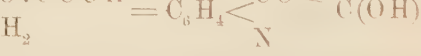


Ferner erhielt Baeyer[4] durch Kochen von o-Nitro-

[1] Journ. f. prakt. Chem. 24. 11.
[2] Journ. f. prakt. Chem. 25. 434.
[3] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11. 1228.
[4] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18. 2259.

phenylpropiolsäure mit Alkalien Isatin, wobei als Zwischenprodukt Isatogensäure entstand

Das Isatin bildet zwei Reihen isomerer Derivate. Das freie Isatin ist aus der o-Amidobenzoylameisensäure oder Isatinsäure durch Austritt von einem Mol. Wasser und zwar als Laktim entstanden zu denken:



Von dieser Formel leitet sich eine Reihe von Derivaten ab, z. B. Salze und Ester, indem das H-Atom der Hydroxylgruppe durch Metall oder Alkyl ersetzt wird. So löst sich z. B. Isatin in konzentrierter Kalilauge leicht mit intensiv violetter Farbe unter Bildung von Isatinkalium, welches erst nach längerem Stehen oder Kochen in das gelbe Salz der Isatinsäure übergeht. Desgleichen bildet das Isatin Ester, z. B. erhält man den Methylester von der Formel

aus Isatinsilber und Jodmethyl; derselbe wird durch Alkalien in Holzgeist und Isatin zerlegt.

Das Isatin verhält sich auch als Keton und ist als solches befähigt, Oxime und Hydrazone zu bilden.

Die isomeren Alkyl- und Säurederivate leiten sich von einem Pseudoisatin (γ-Isatin) von der Formel

ab, dasselbe ist als Laktam der o-Amidobenzoylameisensäure oder Isatinsäure aufzufassen.

Das Äthylpseudoisatin, das erste Derivat von dieser Formel erhielt Baeyer[1] durch Reduktion des Pseudo-

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16. 2193.

isatinoximdiäthyläthers in eine Lösung von Eisessig mit Zinkstaub bis zur Farblosigkeit unter Abkühlen, und darauf folgender Oxydation mit Eisenchlorid

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ \\ NC_2H_5\end{matrix}C:NOC_2H_5+H_2O+H_2=C_6H_4\begin{matrix}CO\\ \diagup\diagdown\\ NC_2H_5\end{matrix}CO+$$

$$C_2H_5OH+NH_3.$$

Im Gegensatz zum Äthylester des Isatins ist dieser Ester des Pseudoisatins durch Natronlauge und Barytwasser bei höherer Temperatur nicht verseifbar, das Äthyl-ψ-Isatin wird von konzentrierter Salzsäure selbst bei 150°—160° nicht angegriffen. Äthylpseudoisatin löst sich in Alkalien sofort mit gelber Farbe unter Bildung eines Salzes der o-Äthylamidobenzoylameisensäure, durch verdünnte Mineralsäuren wird sofort Äthylpseudoisatin zurückgebildet, während dies bei der Isatinsäure langsamer erfolgt; es tritt also die innere Anhydrid-Bildung leichter ein, je positiver die Amidogruppe ist.

Aus Isatin erhielt Suida[1] durch Kochen mit Essigsäureanhydrid Acetylpseudoisatin

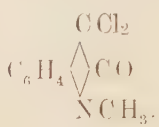
$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ \\ N(C_2H_3O)\end{matrix}CO.$$

Dasselbe wird schon durch Kochen mit Wasser und leichter mit Salzsäure in Isatin und Essigsäure gespalten. In kalter Natronlauge löst sich das Acetyl-ψ-Isatin unter Bildung von Acetylisatinsäure, beim Erwärmen entsteht Isatinsäure.

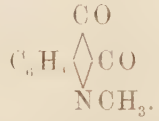
E. Fischer und O. Hess[2] erhielten durch Behandlung einer alkalischen Indolcarbonsäurelösung mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron ein chlorhaltiges Produkt, dessen genaue Zusammensetzung von H. Colman[3] ermittelt

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11. 585.
[2] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17. 562.
[3] Annalen 248. 115.

wurde, welcher dasselbe als ein Dichlormethyloxindol erkannte.



Durch Behandlung dieser Verbindung mit alkoholischem Kali und Salzsäure erhielten Fischer und O. Hess[1] Methylpseudoisatin.

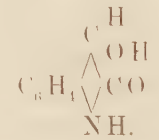


In gleicher Weise wiesen die beiden Chemiker die Überführung der Äthylindolcarbonsäure in Äthylpseudoisatin[2] nach.

Das Benzyl-ψ-Isatin wurde von Antrick[3] durch Behandlung der Benzylindolkarbonsäure mit unterchlorigsaurer Natronlösung dargestellt.

Durch Reduktion des Isatins mit Natriumamalgam gelangten Baeyer und Knop[4] zu einem Natriumsalz des Dioxindols, aus welchem dasselbe durch Salzsäure frei gemacht wurde.

Das Dioxindol oder das Lactam der Hydrindinsäure



erhielt Baeyer[5] ferner durch Reduktion des Isatins mit Zinkstaub. Das Dioxindol oxydirt sich in wässriger Lösung schon an der Luft zu Isatyd und Isatin und verbindet sich sowohl mit Basen als auch mit Säuren; so erhielt man z. B. eine Verbindung $Na\,C_8H_6NO_2$, welche mit 2 Mol.

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17. 563.
[2] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17. 566.
[3] Annalen 227. 364.
[4] Annalen 140. 9.
[5] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12. 1309.

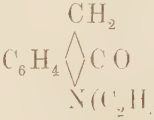
Wasserkrystallisirt. Äthyldioxindol erhielt Suida[1] durch Behandlung des Dioxindols mit Essigsäureanhydrid, dasselbe verwandelt sich beim Lösen in Barytwasser in Acetylhydrindinsäure $NH(C_2H_3O)C_6H_4CH(OH).COOH$. Durch Reduktion des Methylpseudoisatins stellte H. Colman[2] das Methyldioxindol her; dasselbe ist, ebenso wie das Dioxindol als o-Amidomandelsäure-Lactam aufgefasst wird, als das Lactam der Methylhydrindinsäure oder der o-Methylamidomandelsäure zu betrachten. Das Methyldioxindol hat keine sauren und basischen Eigenschaften mehr, es geht, durch den Sauerstoff der Luft in wässriger Lösung oxydiert, in Methylpseudoisatin über. Als Zwischenprodukt bei der Reduktion des Isatins zu Dioxindol mit alkoholischem Schwefelammonium erhielten Erdmann[3] und Laurent[4] das Isatyd $C_{16}H_{12}N_2O_4$. Dieselbe Verbindung erhielt Laurent[5] beim Behandeln des Isatins mit Zink und sehr verdünnter Schwefelsäure. Eine wässrige Lösung des Dioxindols oxydiert sich an der Luft, besonders in der Wärme, nach Baeyer und Knop[6], leicht zu Isatyd. Durch Reduktion des Dioxindols erhielten dieselben Chemiker[7] das Oxindol, das Lactam der o-Amidophenylessigsäure

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\ \diagup\\ NH.\end{matrix}CO$$

Dasselbe oxydiert sich sehr leicht in feuchtem Zustande an der Luft zu Dioxindol. Den Äthyläther stellten Baeyer und Comstock[8] aus Oxindol durch Einwirkung von Natrium und Jodäthyl her.

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12. 1326.
[2] Annalen 248. 121.
[3] Journ. f. prakt. Chem. 24. 55; 25. 438.
[4] Journ. f. prakt. Chem. 25. 436.
[5] Annalen 72. 436.
[6] Annalen 140. 10.
[7] Annalen 140. 129.
[8] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16. 1705.

Das Methyloxindol erhielt H. Colmann[1] durch Reduktion des Dibrommethyloxindol mit Zinkstaub und Salzsäure. Suida stellte durch Kochen des Oxindols mit Essigsäureanhydrid das Acetyloxindol her



Dasselbe verwandelt sich beim Lösen in kalter Natronlauge in o-Acetylaminophenylessigsäure

$$NH(C_2H_3O)C_6H_4CH_2.COOH,$$

und zerfällt beim Erhitzen mit Säuren und Alkalien in Essigsäure und Oxindol.

Auf Anregung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis studierte ich die Überführung einiger unsymmetrischer alkylierter Phenylhydrazine in Pr-1-n-Alkylindole und deren Derivate.

Die Resultate meiner Untersuchungen erlaube ich mir im Nachstehenden wiederzugeben.

[1] Annalen 248. 120.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Natriumphenylhydrazin.

A. Michaelis[1] stellte zuerst das Natriumphenylhydrazin dar und zwar durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Phenylhydrazin, wobei der Vorgang nach der Gleichung:

$$3\,C_6H_5NHNH_2 + 2\,Na = 2\,C_6H_5NNaNH_2 + C_6H_5NH_2 + NH_3$$

verläuft.

Man erhält demnach nicht reines Natriumphenylhydrazin, sondern ein Gemisch desselben mit Anilin und etwas unverändertem Phenylhydrazin, das im geringen Ueberschuss angewendet werden muss. Diese können nur durch Destillation von der Natriumverbindung entfernt werden. Es wurde deshalb besonders Wert darauf gelegt, diese Beimischungen möglichst vollständig zu entfernen.

Zu diesem Zweck verfuhr ich nach der von A. Michaelis gegebenen Vorschrift. Es wurden 70 g 24 Stunden über Ätzkali getrocknetes und frisch destilliertes Phenylhydrazin in eine tubulierte Retorte von 300 ccm Inhalt, deren Hals am Ende etwas ausgezogen war, eingetragen. Die Retorte wurde nun in ein Paraffinbad gebracht, den Hals schräg nach oben; sobald die Temperatur des Bades auf 90° gestiegen, wurde mit dem Eintragen des Natriums begonnen, welches unter trockenem Petroläther gereinigt, und in kleine Würfel geschnitten war. Angewendet wurden 9,3 g

[1] Annalen 252. 266.

Natrium, etwas weniger als die berechnete Menge (9,6 g), da sich die letzten Teile sehr schwer in Phenylhydrazin lösen. Die Reaktion verläuft bei 90—100° ziemlich heftig im Anfang, ohne sich jedoch zu Feuererscheinungen zu steigern. Die Temperatur wurde alsdann langsam, bis auf 140° erhöht, während das Natrium unterdessen in kurzen Pausen rasch eingetragen wurde; die Temperatur wurde hierauf auf 160° erhöht und so lange erhalten bis die letzten Spuren des Natriums gelöst waren.

Die Retorte wurde nun luftdicht mit einer Vorlage und diese mit dem Manometer und der Pumpe verbunden. Mit Hülfe eines Kipp'schen Apparates wurde zunächst ein kräftiger Strom von reinem durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknetem Wasserstoff durch die Retorte geleitet; das Einleitungsrohr ist im Tubus mit einem gutschliessenden Gummipfropfen befestigt und mündet ungefähr 1½ cm über der Oberfläche der Flüssigkeit. Sobald die Temperatur auf 180 bis 190° gestiegen ist, wird die Zuleitung des Wasserstoffs unterbrochen und die Pumpe angedreht, wobei die Flüssigkeit sehr bald in lebhaftes Sieden gerät; sobald sich dasselbe zu sehr steigert, wird ein kräftiger Wasserstoffstrom aufgeleitet, um das Übersteigen der Flüssigkeit zu verhindern. Der Druck wird erst anfangs langsam, später rascher bis auf 50 mm vermindert; es destilliert ein farbloses Öl über. Sobald die Flüssigkeit in der Retorte grosse Blasen wirft und am ausgezogenen Halse der Retorte nur noch Tropfen in grossen Zwischenräumen übergehen, muss die Destillation unterbrochen werden, auftretende gefärbte Dämpfe zeigen den Beginn der Zersetzung an. Es wurde nun die Retorte mit Wasserstoff gefüllt, aus dem Bade gehoben und von äusserlich anhaftendem Paraffin gesäubert. Das Natriumphenylhydrazin wurde so nach dem Erkalten als eine feste honiggelbe, ausserordentlich spröde, dem Bernstein ähnliche Masse erhalten. Da vollständig trockene Materialien angewendet wurden, fand nur spurenweise Bildung von NaOH statt.

welches sich als Beschlag an den Wänden der Retorte absetzte. Durch Destillation kann das Phenylhydrazin und das Anilin nicht vollständig entfernt werden, da das Natriumphenylhydrazin sich bei zu langem und zu hohem Erhitzen zersetzt, immerhin wurden bei oben beschriebenem Verfahren die Beimengungen bis auf geringe Mengen beseitigt, da das erhaltene Destillat bei mehreren Versuchen immer 21—22 g wog, während die berechnete Menge des gebildeten Anilins 20,09 g beträgt.

Einwirkung von Bromäthyl auf Natriumphenylhydrazin.

Nach A. Michaelis und Philips[1] findet die Einwirkung von Halogenalkylen auf Natriumphenylhydrazin nach der folgenden allgemeinen Formel statt:

$$C_6H_5NNaNH_2 + AlkBr = \alpha C_6H_5NAlkNH_2 + NaBr.$$

Es wurde demnach das gebildete Natriumphenylhydrazin, nach Zerschlagen der Retorte durch sofortiges Übergiessen mit Benzol vor Zersetzung geschützt, unter Benzol feingerieben und in einem Kolben mit Rückflusskühler der Einwirkung von der berechneten Menge Bromäthyl, 47,1 g, unterworfen. Die Umsetzung beginnt schon in der Kälte und macht sich durch beträchtliche Erwärmung der Flüssigkeit bemerkbar; nach 2stündigem Kochen wird die Flüssigkeit so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis das gebildete Bromnatrium weiss erscheint. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit im Scheidetrichter mit Wasser behandelt, in welchem sich das Bromnatrium, sowie das durch Einwirkung von Bromäthyl auf α-Äthylphenylhydrazin gebildete Diäthylphenylhydrazoniumbromid lösen; nach wiederholtem Auswaschen der Benzolschicht mit destilliertem Wasser wurde dieselbe mit Ätzkali getrocknet

[1] Annalen 252. 270.

und hierauf das Benzol auf dem Wasserbade abdestilliert. A. Michaelis und Philips benutzten nun zur Trennung des Phenylhydrazins und Anilins vom gebildeten α-Äthylphenylhydrazin die Eigenschaft des salzsauren Salzes des letzteren, in konzentrierter Salzsäure löslich zu sein, in welcher sich die salzsauren Salze der beiden anderen Basen schwer lösen; zu diesem Zweck gossen sie das vom Benzol befreite Gemisch in konzentrierte Salzsäure, filtrierten und machten aus dem Filtrat das α-Äthylphenylhydrazin durch Alkali frei.

Ich benutzte zur Darstellung der reinen Base die Eigenschaft des salzsauren Salzes derselben, in kaltem Chloroform sowie in heissem Benzol leicht löslich zu sein, eine Eigenschaft auf, die mich Herr Prof. Michaelis aufmerksam machte. Es wurde deshalb das rohe α-Äthylphenylhydrazin mit dem 5fachen Volumen trockenen Chloroforms verdünnt, und in diese Lösung ein Strom getrockneten Salzsäuregases bis zur Sättigung eingeleitet, wobei eine geringe Abscheidung von salzs. Anilin bezw. Phenylhydrazin statt fand, welche in der Kälte abfiltriert wurde. Aus der auf dem Wasserbade konzentrierten Chloroformlösung schied sich beim Erkalten das salzsaure α-Äthylphenylhydrazin in weissen körnigen Krystallen ab; dieselben wurden nochmals in Chloroform gelöst und aus der eingeengten Lösung durch Benzol als weisse Blättchen abgeschieden.

Analysen:

0,2742 g gaben verbrannt 0,5603 g CO_2 und 0,1927 g H_2O, entsprechend 0,15279 g C und 0,02141 g H.

0,3562 g gaben 0,2952 g AgCl, entsprechend 0,07303 g Cl.

Berechnet:	Gefunden:
C = 55,65 %	55,72 %
H = 7,54 %	7,80 %
Cl = 20,58 %	20,50 %.

Das Salz schmilzt bei 137°; es färbt sich beim Stehen an der Luft nach längerer Zeit schwach violett, nach Wochen tritt, indem es sich dunkelviolett färbt, Zersetzung

ein. In Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform ist das salzsaure α-Äthylphenylhydrazin leicht löslich, in Benzol löst es sich in der Kälte schwer, in der Wärme leichter.

Bei sorgfältigstem Arbeiten wurden aus 70 g Phenylhydrazin 44,5 g reines salzsaures Salz gewonnen, während 74,5 g theoretisch erhalten werden sollten, die Ausbeute betrug demnach 59,7 %.

α-Äthylphenylhydrazin.

$C_5H_5N(C_2H_5)NH_2$.

Das erhaltene salzsaure Salz wurde in Wasser gelöst und mit Natronlauge zersetzt, das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung gut mit Ätzkali getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb ein braunes Öl zurück, welches bei 227—230° als schwach gelbgefärbtes Öl ohne Zersetzung überdestillierte. An der Stelle, wo sich die Dämpfe zu Tropfen verflüssigen, erscheint das Öl vollständig farblos.

Analysen:

0,2431 g gaben 0,6275 g CO_2 und 0,1946 g H_2O, entsprechend 0,17112 g C und 0,0216 g H.

0,2251 g gaben 40,2 ccm Stickstoff bei $t = 17°$ und $b = 760$ mm Barometerstand, $\omega = 14{,}421$ mm Tension des Wasserdampfes.

Die Prozente Stickstoff wurden bei allen Analysen nach folgender Gleichung berechnet.

$$N\,\text{Proc.} = \gamma \cdot \frac{273}{273 + t} \cdot \frac{b - \omega}{760} \cdot 0{,}001256 \cdot \frac{100}{g}$$

Berechnet:	Gefunden:
C = 70,59 %	70,39 %
H = 8,82 %	8,89 %
N = 20,59 %	20,71 %
100,00.	99,89.

Das α-Äthylphenylhydrazin ist, im Vakuum destilliert, ein farbloses Öl, welches sich an der Luft sofort schwachgelb färbt; nach einiger Zeit geht die Farbe in goldgelb über und später färbt sich die Flüssigkeit von der Oberfläche aus hellbraun, bei langem Stehen an der Luft erleidet das Öl tiefgehende Zersetzung. Mit einem Thermometer, welcher nur Temperaturen von 200—250° zeigt, destillierte, indem der Quecksilberfaden sich ganz in Dampf befand, die Hauptmenge des α-Äthylphenylhydrazin bei 237° und 761 mm Barometerstand über. Das spezifische Gewicht beträgt 1,018. Die Base löst sich leicht in verdünnten mineralischen Säuren.

Fehling'sche Lösung wird in der Kälte sofort nicht, nach 12stündigem Stehen nur teilweise, in der Wärme vollständig reduziert.

Es wurden aus 70 g Phenylhydrazin erhalten 31,5 g reines α-Äthylphenylhydrazin, also 53,6 % der theoretischen Ausbeute, welche 58,7 g betragen würde.

Äthylphenylhydrazonbrenztraubensäure.

$$C_6H_5N(C_2H_5)N:C<\begin{matrix}CH_3\\COOH.\end{matrix}$$

Die Darstellung der Äthylphenylhydrazonbrenztraubensäure geschah nach der von E. Fischer und O. Hess[1] gegebenen Vorschrift.

10 g α-Äthylphenylhydrazin wurden in der gerade genügenden Menge verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit etwas Wasser verdünnt und mit 6,5 g Brenztraubensäure versetzt. Es tritt sofort eine gelbe ölige Trübung ein und durch Schütteln setzt sich ein schweres dunkelgelbes Öl ab, welches abgelassen und wiederholt mit Wasser gewaschen wurde. In der Mutterlauge bleiben beträchtliche Mengen der Säure gelöst. Diese wurde

[1] Berichte der deutsch. chem. Ges. 17, 565.

im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und so als ein dunkelgelb gefärbtes Öl erhalten, welches, in dünner Schicht auf Uhrgläser gebracht, nach 8 Tagen Anfänge von Krystallisation zeigte, die jedoch nach längerer Zeit nicht vollständig wurde. Bei langem Stehen an der Luft erleidet die Säure Zersetzung, sie konnte dann nicht mehr in die Indolcarbonsäure übergeführt werden. In Natronlauge löst sich die Säure leicht und wird daraus durch verdünnte Salzsäure wieder ausgeschieden. Da mir aus obigen Gründen, ebenso wie E. Fischer und O. Hess, die Reindarstellung nicht gelang, wurde auf die weitere Untersuchung verzichtet und die Säure direct auf Indolcarbonsäure verarbeitet.

Pr-1-n, 2-Äthylindolcarbonsäure.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH\\NCH_3\end{matrix}C.COOH.$$

Da reines α-Äthylphenylhydrazin bei der Darstellung der Äthylphenylhydrazinbrenztraubensäure verwendet wurde, so konnte in derselben Lösung weiter gearbeitet werden. Es wurde also, sobald sich die Äthylphenylhydrazinbrenztraubensäure ölig abschied, die Lösung solange mit konzentrierter Salzsäure versetzt, bis klare Lösung eintrat. Die hierdurch erhaltene schwach gelbrot gefärbte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade bis auf 60° erwärmt, es schieden sich sehr bald schwach gelbe seidenglänzende Nadeln ab; nach einer halben Stunde war der Kolben von Krystallen erfüllt, dieselben wurden auf der Saugpumpe abfiltriert und mit Wasser wiederholt gewaschen. Zur Reindarstellung wurde die Säure in verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung mit Tierkohle gekocht, filtriert und mit verdünnter HCl als flockiger Niederschlag erhalten.

Aus heissem Alkohol krystallisiert die Säure in weissen Nädelchen, welche den Schmelzpunkt von 183° zeigten, und alle von E. Fischer und O. Hess[1] angegebenen Eigenschaften besassen. Die Ausbeute betrug wiederholt 80% der theoretischen.

Pr-1-n-Äthylindol.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH\\ \\ NC_2H_5\end{matrix}$$

Die rohe getrocknete Äthylindolcarbonsäure wurde in einem Kolben im Paraffinbad so lange auf 190—195° erhitzt, bis keine Kohlensäure-Entwicklung mehr stattfand. Anfangs sublimiert die Indolcarbonsäure in schönen weissen seidenglänzenden Nadeln. Zuletzt resultierte eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche nach E. Fischer und O. Hess der Destillation mit Wasserdampf unterworfen wurde. Das farblose Öl wurde dem Destillat durch Ausschütteln mit Äther entzogen, und die ätherische Lösung mit Calciumkarbonat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers destillierte nahezu die gesamte Flüssigkeit bei 245° über. Bessere Ausbeute erhält man, wenn man das rohe Äthylindol im Vakuum von den gebildeten braunen harzigen Rückstände abdestilliert.

Analysen:

0,1935 g gaben 0,5854 g CO_2 und 0,1330 g H_2O entsprechend 0,1596 g C und 0,01477 g H_2.

0,1189 g gaben $v = 9{,}7$ ccm N bei $t = 13{,}5°$ und 774,5 cmm $\omega = 11{,}530$ mm.

Berechnet:	Gefunden:
C = 82,75%	82,50%
H = 7,59%	7,63%
N = 9,66%	9,80%
100,00	99,93.

[1] Berichte d. deutsch. chem. Ges. 17. 565.

Das Äthylindol ist ein farbloses schwach grünlich schimmerndes Öl, mit schwachem nicht unangenehmem Geruch. Bei 752 mm Druck destilliert das Äthylindol (Quecksilberfaden ganz in Dampf) bei 252—253° über; sein spezifisches Gewicht ist 1.2563. Es erstarrt in einer Kältemischung selbst bei — 15° nicht, mit Alkohol, Äther, Benzol mischt es sich. Es färbt einen mit Salzsäure und Alkohol befeuchteten Fichtenspahn intensiv violettrot. Durch verdünnte und durch gasförmige Salzsäure wird es nicht verändert, in konzentrierter Salzsäure löst es sich in geringer Menge und wird durch Wasser wieder unverändert abgeschieden. Nach längerem Stehen mit konzentrierter Salzsäure färbt sich das Äthylindol unter Zersetzung rot bis dunkelbraun, unter Bildung von harzigen Substanzen; mit konzentrierter Schwefelsäure und Salzsäure geschieht dies in der Hitze sofort. Mit roter rauchender Salpetersäure giebt eine Emulsion des Äthylindols in Wasser eine tief dunkelrote Färbung. Bromwasser und unterchlorig- und unterbromigsaure Natronlösung erzeugen harzige Produkte.

Pikrat des Pr-1-n-Äthylindols.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH\\ \\ NC_2H_5\end{matrix}=CH,\ C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

Eine möglichst konzentrierte Auflösung von Pikrinsäure in Äther wird zu einer ätherischen Lösung von Äthylindol gegeben. Es tritt sofort blutrote Färbung der Lösung ein und nach dem Verdampfen des Äthers scheiden sich dunkelrote Nadeln ab, dieselben werden in heissem Ligroin gelöst, in welchem die Pikrinsäure schwer löslich ist, und mehrmals umkrystallisiert. Es wurden so schöne rote Nädelchen erhalten vom Schmelzpunkt 105°.

Analysen:

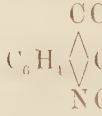
0,1372 g gaben 0,2576 g CO_2 und 0,0481 g H_2O, entsprechend 0,07023 g C und 0,00534 g H.

0,0786 g gaben $v = 9{,}80$ cm N bei $t = 13°$ und 776 mm Druck $\omega = 11{,}162$ mm.

Berechnet:	Gefunden:
C = 51,33 %	51,20 %
H = 3,74 %	3,89 %
N = 14,97 %	15,06 %

Das Prikat des Äthylindols löst sich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin; in Wasser unter Zersetzung. Beim Aufbewahren tritt ebenfalls langsam Zersetzung ein.

Dichloräthyloxindol.



Die rohe Äthylindolcarbonsäure wurde in der gerade ausreichenden Menge verdünnter Natronlauge gelöst und in eine frisch bereitete, durch Einleiten von Chlor in Natronlauge erhaltene Lösung von unterchlorigsaurem Natron, welche auf 5—6 ° abgekühlt worden war, in dünnem Strahle unter Umschütteln eingegossen. Es findet entweder sofort oder nach 1—2 Minuten eine starke milchige Trübung der Flüssigkeit statt. Das Gelingen des Versuches hängt lediglich davon ab, dass möglichst viel unterchlorigsaures Natrium vorhanden ist; dasselbe muss sich in grossem Überschuss befinden. Man muss sich erst durch einen Vorversuch von der Wirksamkeit der Lösung überzeugen, ist die Lösung des unterchlorigsauren Natrons sehr verdünnt, so tritt eine krystallinische Fällung der Äthylindolcarbonsäure ein, eine mässig starke Lösung übt entweder gar keinen Einfluss aus, oder es entsteht nur eine schwache Trübung. Durch starkes und anhaltendes Schütteln und gutes Abkühlen

beginnt das abgeschiedene gelbe Öl sehr bald krystallinisch zu erstarren und nach längerer Zeit ist nach dem Absetzen der kleinen blättrigen Krystalle die Flüssigkeit vollkommen klar. Der Versuch gelingt am besten, wenn er mit kleinen Mengen ausgeführt wird. Die Krystalle wurden mit der Pumpe abfiltriert, erst mit Natronlauge und dann mit Wasser gut gewaschen und auf Tonplatten getrocknet. Wiederholt aus Ligroin umkrystalilsiert, wurden grosse schwachgelbe Prismen oder Tafeln erhalten.

Analysen:

0.2316 g gaben 0,4442 g CO_2 und 0,0829 g H_2O, entsprechend 0,12114 g C und 0,00921 g H.

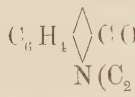
0.1985 g gaben 0.2454 g Ag Cl, entsprechend 0,06072 g Cl.

0,2481 g gaben $v = 13{,}0$ ccm N bei $t = 14^0$ und $b = 762$ mm Druck $\omega = 11{,}908$ mm.

Berechnet:	Gefunden:
C = 52,17 %	52,31 %
H = 3,91 %	3,97 %
Cl = 30,85 %	30,58 %
N = 6,08 %	6,17 %

Die Krystalle schmelzen bei 56°, sie lösen sich leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Ligroin und Benzol; in kaltem Wasser und Natronlauge ist das Dichloräthyloxindol unlöslich, erleidet aber durch Kochen mit ihnen Zersetzung. Mit konzentrierter Schwefelsäure und Benzol tritt zuerst eine Braunfärbung auf, die nach einiger Zeit in Blau übergeht, unter Bildung eines in Äther löslichen Indophenins.

Dibromäthyloxindol.



Die Darstellung des Dibromäthyloxindols geschieht analog der der Dichlorverbindung; man wendet statt der unterchlorigsauren Natronlösung eine gut kalt gehaltene Lösung

von 5 Teilen Brom in 100 Teilen Wasser und der entsprechenden Menge Ätznatron an. Auf diese Weise gelang es, das Dibromäthyloxindol in guter Ausbeute als gelblich braune Blättchen zu erhalten. Dieselben wurden aus Ligroin mehrmals umkrytsallisiert und so als grosse schwach gelb gefärbte prismatische Krystalle erhalten.

Analysen:

0,2978 g gaben 0,4132 g CO_2 und 0.0798 g H_2O; entsprechend 0.11268 g C und 0,00886 g H.

0.2125 g gaben 0,2514 g AgBr entsprechend 0,1059 g Br.

0,1859 g gaben $v = 7{,}5$ ccm N bei $t = 19^0$ und $b = 761$ mm Barometerstand. $\omega = 16.346$ mm.

Berechnet:	Gefunden:
C = 37,61 %	37,84 %
H = 2,82 %	2,97 %
Br = 50,15 %	50,34 %
N = 4,39 %	4,64 %

Das Dibromäthyloxindol schmilzt bei 95—96°, es ist sehr leicht löslich in Alkohol. Äther. Benzol. unlöslich in Wasser und Natronlauge. Mit Benzol und Schwefelsäure giebt es ein Indophenin.

Äthylpseudoisatin.

E. Fischer und O. Hess[1] zeigten schon. dass die Überführung der Äthylindolcarbonsäure in das Dichloräthyloxindol gelingt. und dass sich aus diesem durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge und Salzsäure analog der Methylverbindung Äthylpseudoisatin bildet.

Das Dichlor- sowie das Dibromäthyloxindol lassen sich jedoch. wie G. Colman[2] für die Methylverbindungen angiebt. durch einfaches Kochen mit Wasser in Äthylpseudoisatin

[1] Berichte d. deutsch. chem. Ges. 17. 565—67.

[2] Annalen 248. 114.

überführen. Es bleibt hierbei eine harzige Masse nach 2—3stündigem Erhitzen zurück. Aus der eingeengten Flüssigkeit scheidet sich das Äthylpseudoisatin als rotes Öl ab, welches krystallinisch erstarrt; aus weniger konzentrierten Lösungen krystallisiert es in roten Nadeln, die durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt werden. Die vollständig halogenfreien Krystalle besitzen den Schmelzpunkt 95°. Diese Verbindung ist identisch mit dem von A. Baeyer und Oekonomides[1] dargestellten und beschriebenen Äthylpseudoisatin und zeigt alle für dasselbe angegebenen Reaktionen.

Analyse:

0,1747 g gaben $v = 12{,}0$ ccm N bei $t = 14{,}5°$ und $b = 769$ mm Barometerstand, $\omega = 12{,}2978$ mm.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,0 %	8,15 %

Wird Dibrom und Dichloräthyloxindol mit verdünnter Natronlauge gekocht, so färbt sich die Flüssigkeit sehr bald intensiv gelb und aus der durch Verdampfen eingeengten Lösung krystallisieren, nachdem das gebildete Harz abfiltriert worden ist, feine seidenglänzende Nädelchen, welche abgesaugt und auf Tonplatten getrocknet wurden. Aus Benzol zweimal umkrystallisiert, wurden kleine gelbe Blättchen erhalten, dieselben schmelzen bei 138° unter Zersetzung, sie sind in Wasser leicht löslich, unlöslich in Alkohol und Äther. Durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure tritt sofortige Rotfärbung ein unter Bildung von Äthylpseudoisatin.

Gegen Kohlensäure ist das äthylpseudoisatinsaure Natrium beständig.

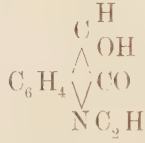
$$C_6H_4 \begin{cases} CO \cdot COONa \\ N(C_2H_5)H. \end{cases}$$

[1] Berichte d. deutsch. chem. Ges. 17. 2195.

0,2373 g gaben 0,0777 g Na_2SO_4 entsprechend 0,0251 g Na_2.

Berechnet:	Gefunden:
Na = 10,70 %	10,60

Äthyldioxindol.



Äthylpseudoisatin wurde in kochendem Wasser gelöst und auf dem Wasserbad der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure unterworfen. Die anfangs rote Lösung färbt sich sehr bald gelb, es wird mit der Reduktion nun so lange fortgefahren, bis die Flüssigkeit vollkommen farblos erscheint.

Nach dem Erkalten wird dieselbe wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Es bleiben nach dem Verdunsten des Äthers farblose Krystalle zurück, welche, aus Benzol umkrystallisiert, als farblose Prismen erhalten wurden. Die Krystalle wurden zur Analyse im Exsikkator aufbewahrt.

Analysen:

0,1346 g gaben 0,3350 g CO_2 und 0,0794 g H_2O entsprechend 0,09135 g C und 0,00882 g H.

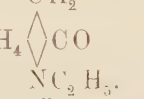
0,1820 g gaben $v = 12{,}75$ ccm N bei $t = 15°$ und $b = 745{,}5$ mm Barometerstand, $\omega = 12{,}699$ mm.

Berechnet:	Gefunden:
C = 67,79 %	67,87 %
H = 6,21 %	6,55 %
N = 7,90 %	8,04 %

Die Krystalle schmelzen bei 154—155°, nachdem sie schon bei 143° erweichen, an der Luft färben sie sich gelblich, ebenso färbt sich die wässerige Lösung des Äthyldioxindols gelb, bei längerem Stehen von der Ober-

fläche aus rot durch Oxydation in Äthylpseudoisatin, schneller geht die Oxydation in alkalischer Lösung vor sich. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser, Alkohol und Äther, in Natronlauge mit gelber Farbe, aus welcher Lösung durch Zusatz von Salzsäure Äthylpseudoisatin abgeschieden wird.

Äthyloxindol.



Bei der Darstellung des Äthyloxindols wurde nach der von G. Colman[1] für die Methylverbindung gegebenen Vorschrift verfahren. Es wurde Dibromäthyloxindol mit Zinkstaub in wenig Alkohol suspendiert und konzentrierte Salzsäure unter Schütteln zugesetzt. Nach einigen Minuten verschwand die ursprünglich braune Farbe der Lösung und dieselbe wurde fast farblos. Es wurde nun die Flüssigkeit eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, in eine Schale filtriert und mit Wasser reichlich verdünnt. Die Lösung wurde alsdann auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis sich der Alkohol verflüchtigt hatte, es schied sich hierbei ein dunkelbraunes Öl ab, die überstehende Flüssigkeit wurde abfiltriert und das Öl wiederholt mit Wasser auf dem Wasserbad erwärmt; es blieb nur noch eine geringe braune harzige Masse zurück. Aus dem ersten Filtrat schieden sich bei mehreren Versuchen nach längerem Stehen schöne farblose Nadeln ab, welche halogenfrei gefunden wurden; war die Lösung zu verdünnt, so trat nur sehr spärliche Krystallisation ein. Aus den weiteren Auszügen schieden sich keine Krystalle ab. Es wurden nun die Filtrate mit Äther wiederholt ausgeschüttelt; nach dem Verdampfen desselben wurden farblose blättrige Krystalle erhalten, welche, aus Aceton umkrystallisiert, als schöne

[1] Annalen 248. 120.

strahlenförmig angeordnete Nadeln gewonnen wurden, die bei 97—98° schmolzen. Die aus der ersten Mutterlauge gewonnenen Krystalle besassen den gleichen Schmelzpunkt.

Analysen:

I.

0,1750 g gaben 0,4800 g CO_2 und 0,1164 g H_2O; entsprechend 0,13089 g C und 0,01226 g H.

II.

0,2631 g gaben 0,7176 g CO_2 und 0,1628 g H_2O; entsprechend 0,19569 g C und 0,01809 g H.

0,1732 g gaben $v = 12{,}5$ ccm N bei $t = 13°$ und $b = 767{,}5$ mm Barometerstand $\omega = 11{,}162$ mm.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 74,53 %	74,80 %	74,39 %
H = 6,83 %	7,00 %	6,87 %
N = 8,69 %	8,61 %	

Das Äthyloxindol ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser etwas leichter löslich, die wässerige Lösung besitzt einen angenehmen kumarinartigen Geruch. Aus Wasser lässt sich die Verbindung schwer umkrystallisieren, bei zu raschem Abkühlen scheidet sich das Äthyloxindol als farbloses Öl ab, welches schwer krystallisiert. Die Krystalle sind ferner leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton, auch in heisser konzentrierter Natronlauge löst es sich und wird beim Erkalten in farblosen Nadeln unverändert abgeschieden. Mit Wasserdämpfen ist es etwas flüchtig.

Mit Schwefelsäure und Benzol giebt das Äthyloxindol eine braune Färbung und kein Indophenin. Durch Bromwasser tritt in der wässrigen Lösung eine weisse krystallinische bromhaltige Fällung ein analog der Methylverbindung. Dieselbe besitzt den Schmelzpunkt 151°. G. Colman[1] nimmt, da die aus der wässrigen Methyloxindollösung erhaltene Fällung weder identisch mit dem Dibrom-,

[1] Annalen 248. 121.

noch dem Monobrommethyloxindol war, an, dass das Brom in den Kern getreten sei.

In die wässrige Lösung von Äthyloxindol wurde, um das Äthylpseudoisatinoxim darzustellen, N_2O_3 eingeleitet, nach längerer Zeit färbte sich die Lösung gelb und nach mehreren Stunden hatte sich ein gelbes öliges Produkt abgeschieden, welches jedoch nicht krystallinisch erhalten werden konnte. Nach vorhergehender Reduktion und folgender Oxydation konnte die Bildung von Äthylpseudoisatin nachgewiesen werden.

Die Oxydation des Äthyloxindols zu Äthylpseudoisatin gelang sehr leicht. Die wässrige Äthyloxindollösung wurde mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt und so lange Permanganatlösung zugesetzt, bis die violette Farbe blieb, es wurde alsdann Salzsäure zugegeben und mit Äther extrahiert. Nach dem Verdunsten des Äthers blieben rote Krystalle zurück, welche mit Benzol und Schwefelsäure ein in Äther lösliches Indophenin gaben, aus Wasser umkrystallisiert bei 95° schmolzen.

Alle Versuche, bei der Reduktion des Dibromäthyloxindols als Zwischenprodukt das Monobromäthyloxindol zu erhalten, scheiterten: das hierbei gewonnene Äthyloxindol ist unzweifelhaft identisch mit der von A. Baeyer und Comstark[1] durch Einwirkung von Natrium und Jodäthyl auf Oxindol dargestellten Verbindung.

α-Propylphenylhydrazin.

$C_6H_5N(C_3H_7)NH_2$.

Auf das aus 70 g Phenylhydrazin nach der oben angegebenen Weise dargestellte Natriumphenylhydrazin liess ich 52,6 g normales Propylbromid einwirken. Das gewonnene rohe Propylphenylhydrazin wurde zur Reingewinnung zunächst auf salzsaures Salz nach der bei dem

[1] Berichte d. deutsch. chem. Ges. 16. 1705.

α-Äthylphenylhydrazin angegebenen Methode verarbeitet. Das salzsaure Propylphenylhydrazin wurde so aus Benzol und Chloroform in feinen seidenglänzenden Nädelchen erhalten, welche im Exsikkator zur Analyse getrocknet wurden.

Analyse:

0,2381 g gaben 0,1825 g Ag Cl. entsprechend 0,04514 g Cl.
0,2593 g gaben $v = 34{,}0$ ccm N bei $t = 25^0$ und 769 mm Barometerstand, $\omega = 23{,}550$ mm.

Berechnet:	Gefunden:
N 15,01 %	14,80 %
Cl 19,03 %	18,69 %

Das salzsaure Propylphenylhydrazin schmilzt bei 135°, es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Äther, sehr leicht in Chloroform; in heissem Benzol ist es leicht löslich, in kaltem Wasser schwerer, jedoch besser als die Äthylverbindung. Das salzsaure Salz färbt sich beim Stehen an der Luft violett, nach längerer Zeit tritt Zersetzung ein. Es wurden aus 70 g Phenylhydrazin 54 g reines salzsaures Propylphenylhydrazin gewonnen, theoretisch sollen erhalten werden 80,5 g, die Ausbeute betrug also 67 %.

Das salzsaure Salz wurde mit Natronlauge im Scheidetrichter übergossen und das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen. Nachdem die ätherische Schicht gut mit Ätzkali getrocknet und der Äther abgedampft worden war, wurde das zurückgebliebene braune Öl destilliert, dasselbe ging bei 238—240° bei gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung über.

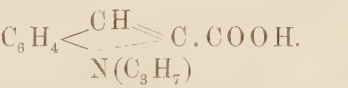
Analysen:

0,1427 g gaben 0,3754 g CO_2 und 0,1222 g H_2O, entsprechend 0,10236 g C und 0,01356 g H.
0,1626 g gaben $v = 27{,}2$ ccm N bei $t = 23^0$ und $b = 760$ mm Barometerstand, $\omega = 20.888$ mm.

Berechnet:	Gefunden:
C = 72,00 %	71,74 %
H = 9,33 %	9,51 %
N = 18,67 %	18,84 %
100,00.	100,09.

Das α-Propylenylhydrazin siedet mit dem Normalthermometer (Quecksilberfaden ganz in Dampf) bestimmt bei 247°, sein spezifisches Gewicht ist 0,9471. Das α-Propylphenylhydrazin ist unter Luftabschluss also dort, wo sich die Dämpfe desselben zu Tropfen verdichten, ein farbloses Öl, welches sich bei der Berührung mit der Luft sofort gelb, nach längerem Stehen von der Oberfläche aus hellbraun färbt. Das Öl besitzt einen zwiebelartigen Geruch, es löst sich in verdünnten Mineralsäuren und reduziert in der Kälte Fehling'sche Lösung sogleich nicht, nach 12stündigem Stehen teilweise, in der Wärme sofort.

Pr-1-n 2-Propylindolcarbonsäure.



α-Propylphenylhydrazin wurde in der eben genügenden Menge verdünnter Salzsäure gelöst und die berechnete Menge Brenztraubensäure hinzugegeben. Es bildet sich sofort eine milchige gelbe Trübung der Flüssigkeit, und durch Schütteln setzt sich ein schweres dickflüssiges Öl am Boden ab, welches abgezogen und mit Wasser wiederholt gewaschen wurde. Da es nicht gelang, die erhaltene Propylphenylhydrazonbrenztraubensäure zum Krystallisieren zu bringen, so wurde von der Analyse derselben abgesehen. Die Säure löst sich leicht in verdünnter NaOH und scheidet sich durch Zusatz von Salzsäure als Öl wieder ab. Charakteristisch ist die leichte Überführbarkeit der Propylphenylhydrazonbrenztraubensäure in die Propylindolcarbonsäure, es wird die Herausnahme von Ammoniak und die Bildung des Pyrrolringes schon durch verdünnte Salzsäure in der Kälte bewirkt. Die Mutterlauge, aus welcher sich die Propylphenylhydrazonbrenztraubensäure ölig abgeschieden hatte, welche jedoch teils

fein verteilt, teils gelöste Säure noch enthielt, war nach mehrstündigem Stehen mit schön ausgebildeten seidenglänzenden Nadeln erfüllt. Ebenso ging die ölige Propylphenylhydrazonbrenztraubensäure, mit verdünnter Salzsäure in der Kälte übergossen, nach 12 Stunden in Krystalle über, welche sich als Propylindolcarbonsäure erwiesen. Die Darstellung der letzteren geschah in der für die Äthylverbindung angegebenen Weise. Es wurden so schwach gelbe oder schwach rosarot gefärbte Krystalle erhalten, welche in alkalischer Lösung mit Tierkohle gekocht, mit Salzsäure wieder als weisser flockiger Niederschlag gefällt, mit Wasser gut gewaschen und auf Tonplatten getrocknet wurden. Aus heissem Alkohol umkrystallisiert, wurde die Propylindolcarbonsäure in weissen Nädelchen erhalten, die zur Analyse im Exsikkator getrocknet wurden.

Analysen:

0,2519 g gaben 0,6544 g CO_2 und 0,1470 g H_2O, entsprechend 0,17847 g C und 0,01633 g H.

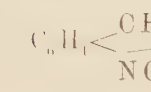
0,1566 g gaben $v = 10.0$ ccm N bei $t = 24^0$ und $b = 760$ mm Barometerstand. $\omega = 22.184$ mm.

Berechnet:	Gefunden:
C 7 = 0,93 %	70,85 %
H = 6,40 %	6,48 %
N = 6,89 %.	7,15 %.

Die Propylindolcarbonsäure schmilzt bei 170°, sie ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Natronlauge, in kaltem Wasser löst sie sich nur wenig, in kochendem Wasser etwas mehr. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt beginnt die Säure teilweise in feinen seidenglänzenden Nadeln zu sublimieren, bei weiterem Erhitzen tritt Abspaltung von CO_2 unter Bildung von Propylindol ein.

Aus 55 g salzsauren Propylphenylhydrazin sollen 57 g Propylindolcarbonsäure erhalten werden, es wurden jedoch nur 47 g Säure gewonnen, also 82,4 % der theoretischen Ausbeute.

Pr-1-n-Propylindol.



20 g Propylindolcarbonsäure wurden im Ölbad etwa 6 Stunden auf 190° erhitzt bis zur Beendigung der Kohlensäureentwicklung. Das gebildete dunkelbraune Öl wurde der Destillation mit Wasserdampf unterworfen; das Propylindol geht hierbei als farbloses Öl ziemlich leicht über, dem Destillat wurde es durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther entzogen. Nachdem die ätherische Lösung mit kohlensaurem Kali getrocknet worden, wurde der Rückstand nach Verdampfen des Äthers destilliert, es ging das Propylindol bei 259° unzersetzt über. Die Ausbeute betrug 11,5 g, also 74,3 % der theoretischen Ausbeute.

Analysen:

0,1735 g gaben 0,5275 g und 0,1290 g H_2O, entsprechend 0,14385 g C und 0,01433 g H.

0,0994 g gaben $v = 7{,}8$ ccm N bei $t = 23°$ und $b = 762$ mm Barometerstand, $\omega = 20{,}888$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 83,02 %	82,91 %
H = 8,18 %	8,26 %
N = 8,80 %	8,86 %
100,00.	100,03.

Das Propylindol siedet bei 265° und 768 mm Druck, (Quecksilberfaden ganz in Dampf) sein spezifisches Gewicht beträgt 1,0559. Das schwach gelb gefärbte Öl, welches selbst bei 15° nicht erstarrt, besitzt einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch. Ein mit Salzsäure und Alkohol befeuchteter Fichtenspahn wird von Propylindol intensiv violettrot gefärbt, die Reaktion ist ausserordentlich empfindlich. Verdünnte und gasförmige Salzsäure wirken auf Propylindol nicht ein, von konzentrierter Salzsäure

wird es in geringer Menge gelöst und durch Wasser wieder ölig abgeschieden. Durch heisse konzentrierte Salzsäure und Schwefelsäure, sowie bei langem Stehen mit konzentrierter Salzsäure in der Kälte tritt Verharzung ein. ferner ebenfalls durch Einwirkung von Brom und Chlorwasser und einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron.

Pikrat des Propylindol.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH\\ \\ N(C_3H_7)\end{matrix}CH,\ C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

In ätherischer Lösung wurden Propylindol und Pikrinsäure im Überschuss zusammengebracht. es färbt sich die Lösung sofort dunkelrot. Nach dem Verdunsten des Äthers blieben rote Krystalle zurück; dieselben wurden in heissem Ligroin gelöst, in welchem die Pikrinsäure sehr schwer, das Pikrat des Propylindols leicht löslich ist. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Ligroin erhält man schöne rote Nadeln. welche bei 67° schmelzen.

Analysen:

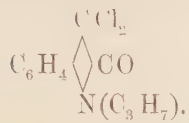
0,1529 g gaben verbrannt 0,2941 g CO_2 und 0.0579 g H_2O, entsprechend 0,08019 g C und 0,00643 g H.

0,2341 g gaben $v = 30{,}0$ ccm N bei $t = 19°$ und $b = 754$ mm Barometerstand. $a = 16{,}346$ mm.

Berechnet:	Gefunden:
C = 52,58 %	52,46 %
H = 4,12 %	4,20 %
N = 14,43 %.	14,60 %.

Die Krystalle lösen sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin, in Wasser sind sie unter Zersetzung löslich, dieselbe tritt ebenfalls langsam beim Aufbewahren der Krystalle ein.

Dichlorpropyloxindol.



Die Darstellung geschah nach der für die Äthylverbindung angegebenen Vorschrift. Die rohe Propylindolcarbonsäure wurde in der gerade ausreichenden Menge verdünnter Natronlauge gelöst und in eine gut kalt gehaltene überschüssige starke Lösung von unterchlorigsaurem Natron unter Schütteln eingegossen. Es tritt sogleich oder nach sehr kurzer Zeit eine milchige Trübung der Flüssigkeit auf und durch kräftiges und anhaltendes Schütteln und gute Kühlung erstarrt das Öl zu kleinen gelben blättrigen Krystallen. Dieselben wurden mit der Saugpumpe abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Tonplatten getrocknet. Aus heissem Alkohol, in welchem das Dichlorpropyloxindol schwerer löslich ist als die Äthylverbindung, erhält man nach mehrmaligem Umkrystallisieren schwach gelb gefärbte schöne Nadeln, welche bei 67° schmelzen.

Analysen:

0,1952 g gaben 0,3861 g CO_2 und 0,0815 g H_2O, entsprechend 0,1053 g C und 0,00905 g H.

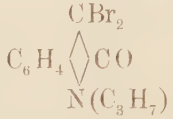
0,2224 g gaben 0,2641 g Ag Cl, entsprechend 0,0653 g Cl.

0,2713 g gaben $v = 13{,}75$ ccm N bei $t = 18°$ und $b = 758$ mm Barometerstand, $\omega = 15{,}357$ mm.

Berechnet:	Gefunden:
C = 54,09 %	53,94 %
H = 4,50 %	4,63 %
Cl = 29,09 %	29,37 %
N = 5,73 %.	5,83 %.

Das Dichlorpropyloxindol löst sich leicht in Äther, Benzol, Ligroin, etwas schwerer in Alkohol und ist unlöslich in Wasser, durch welches es beim Kochen Zersetzung erleidet.

Dibrompropyloxindol.



Das Dibrompropyloxindol wird dem Dichlorpropyloxindol analog dargestellt durch Einwirkung einer unterbromigsauren Natronlösung auf eine alkalische Propylindolcarbonsäurelösung. Man erhält auf diese Weise ebenfalls ein gelbes Öl, welches krystallinisch erstarrt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol gewinnt man schöne prismatische Krystalle, welche bei 97° schmelzen.

Analysen:

0,2516 g gaben 0,3651 g CO_2 und 0,0766 g H_2O, entsprechend 0,09957 g C und 0,00851 g H.

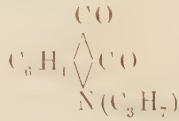
0,2098 g gaben 0,2381 g Ag Br, entsprechend 0,1013 g Br.

0,2937 g gaben $v = 11{,}0$ ccm N bei $t = 19°$ und $b = 762$ mm Barometerstand, $\omega = 16.346$ mm.

Berechnet:	Gefunden:
C = 39,64 %	39,57 %
H = 3,30 %	3,38 %
Br = 48,04 %	48,29 %
N = 4,20 %.	4,31 %.

Das Dibrompropyloxindol löst sich leicht in Äther, Ligroin, Benzol und heissem Alkohol, nicht in Wasser.

Propylpseudoisatin.



Das Dichlor-, sowie das Dibrompropyloxindol wurden durch Kochen mit Wasser zersetzt, es bildet sich hierbei eine wässrige rote Lösung, nach 3 Stunden bleibt nur noch eine harzige Masse zurück. Aus der wässrigen Lösung krystallisieren bei langsamem Erkalten 2—3 cm

lange schöne rote Nadeln, welche aus kochendem Wasser nochmals umkrystallisiert, vollständig halogenfrei gefunden wurden. Bei raschem Abkühlen erhält man aus Wasser durch Schütteln feine hellrot gefärbte Nädelchen, aus Benzol blutrote Tafeln, welche bei 72° schmelzen.

Analysen:

0,1934 g gaben verbrannt 0,4931 g CO_2 und 0,1024 g H_2O, entsprechend 0,13446 g C und 0,01137 g H.

0,2223 g gaben $v = 14{,}6$ ccm N bei $t = 19°$ und $b = 757$ mm Barometerstand. $\omega = 16.346$ mm.

Berechnet:	Gefunden:
C = 69,84 %	69,53 %
H = 5,82 %	5,88 %
N = 7,40 %.	7,51 %

Das Propylpseudoisatin löst sich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Aceton, ferner in Natronlauge leicht mit gelber Farbe, durch Zusatz von Salzsäure wird es sogleich wieder abgeschieden. Mit Benzol und konzentrierter Schwefelsäure giebt es ein schönes blaues in Äther lösliches Indophenin.

Versetzt man Propylpseudoisatin mit Barytwasser und erwärmt, so tritt sofort eine gelbe Färbung ein, die Lösung wird alsdann durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryum befreit und filtriert. Aus der verdünnten Lösung krystallisieren kugelförmige Aggregate, aus der stark eingeengten Flüssigkeit werden jedoch kleine seidenglänzende intensiv gelbe Nädelchen gewonnen. Das gebildete propylpseudoisatinsaure Baryum färbt sich bei 260° schwarz, ohne zuvor zu schmelzen.

$$\left(C_6H_4 < \begin{matrix} CO \cdot COO \\ N(C_3H_7)H \end{matrix}\right)_2 Ba$$

Analysen:

I.

0,1870 g gaben 0,0793 g $BaSO_4$, entsprechend 0,04662 g Ba.

II.

0,2539 g gaben 0,1069 g $BaSO_4$, entsprechend 0,06285 g Ba.

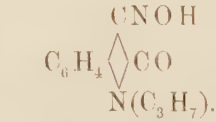
Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Ba = 24,96 %	24,93 %	24,75 %

Behandelt man das Dichlor oder Dibrompropyloxindol mit Barytwasser längere Zeit in der Wärme, so färbt sich die Lösung sehr bald gelb. Nach längerem Kochen filtriert man von dem gebildeten Harze ab, fällt das überschüssige Baryum durch Kohlensäure und filtriert. Aus dem eingeengten Filtrate krystallisieren feine seidenglänzende Nädelchen vom propylpseudoisatinsauren Baryum aus.

Versetzt man das Baryumsalz mit verdünnten Säuren, so tritt unter Bildung von Propylpseudoisatin Rotfärbung ein.

Die Propylpseudoisatinsäure ist ebenso wie die Äthylverbindung in freiem Zustande nicht existenzfähig, sondern sie geht sofort unter Wasserabspaltung in ihr Laktam, das Propylpseudoisatin über.

Propylpseudoisatin-β-oxim.



Zu einer heissen wässrigen Lösung von Propylpseudoisatin wurde die berechnete Menge salzsaures Hydroxylamin und Natriumkarbonat hinzugefügt, nach längerer Zeit trübte sich die Flüssigkeit und es fand eine Abscheidung von gelben Nädelchen statt. Nachdem die Lösung mehrmals mit Äther ausgeschüttelt worden war, blieb nach dem Verdunsten des Äthers eine gelbe Krystallmasse zurück, welche, zweimal aus Aceton umkrystallisiert in gelben körnigen Krystallen gewonnen wurde. Die Krystalle schmolzen bei 88°, nachdem sie schon bei 76° erweicht waren.

Analysen:

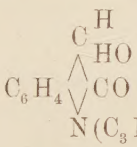
0,1925 g gaben 0,4560 g CO_2 und 0,1041 g H_2O, entsprechend 0,12435 g C und 0,01156 g H.

0,2882 g gaben $v = 33{,}6$ ccm bei $t = 19^0$ und $b = 767$ mm Barometerstand, $\omega = 16{,}346$ mm.

Berechnet:	Gefunden:
C = 64,70 %	64,60 %
H = 5,88 %	6,00 %
N = 13,72 %.	13,52 %.

Die Krystalle lösen sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton. Mit Schwefelammonium geben sie kein Indigo, folglich befindet sich die NOH Gruppe in der β-Stellung, da das α-Oxim in Indigo übergehen würde.

Propyldioxindol.



Eine wässrige Lösung von Propylpseudoisatin wurde auf dem Wasserbad mit Zinkstaub und Salzsäure bis zur Entfärbung behandelt, und das farblose Filtrat nach dem Erkalten mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb eine zähe ölige Flüssigkeit zurück; dieselbe erstarrte, nachdem sie mit dem Glasstabe gerieben worden war, nach 12 Stunden im Exsikkator völlig. Beim Stehen an der Luft färbt sich die Flüssigkeit schon nach kurzer Zeit. Es gelang nicht, die Substanz aus einem anderen Lösungsmittel umzukrystallisieren, da sie immer wieder ölig zurückblieb, als aus Wasser und verdünntem Alkohol. Aus beiden Flüssigkeiten konnten jedoch nur gelb gefärbte Krystalle erzielt werden, da die Oxydation rückwärts zu Propyl-

pseudoisatin sehr rasch erfolgt. Der Schmelzpunkt 70° liegt der Äthylverbindung gegenüber ungewöhnlich niedrig; gleichwohl gab die Analyse annähernde Werte für Propyldioxindol, welches sich nur durch zwei Wasserstoffatome mehr im Molekül von Propylpseudoisatin unterscheidet. Analog der Äthylverbindung löst sich die Substanz leicht in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe, aus welcher Lösung sich durch Zusatz von Salzsäure Propylpseudoisatin ausscheidet.

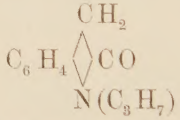
Analysen:

0,1637 g gaben 0,4141 g CO_2 und 0,1022 g H_2O, entsprechend 0,1129 g C und 0,01135 g H.

0,2166 g gaben $v = 13{,}8$ ccm N bei $t = 23°$ und $b = 759$ mm Barometerstand, $\omega = 20{,}888$ mm.

Berechnet:	Gefunden:
C = 69,11 %	68,99 %
H = 6,80 %	6,94 %
N = 7,33 %	7,17 %

Propyloxindol.



Dibrompropyloxindol wurde mit überschüssigem Zinkstaube in Alkohol suspendiert und langsam konzentrierte Salzsäure zugegeben. Nach einiger Zeit ist das Dibrompropyloxindol verschwunden und die Lösung nahezu farblos geworden. Hierauf wurde die Lösung noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, filtriert und mit Wasser verdünnt, und bis zur vollständigen Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbade weiter erhitzt. Von dem ungelöst gebliebenen, am Boden schwimmenden dunkelbraunen Öl wurde alsdann die wässrige überstehende Lösung abfiltriert. Das in der Kälte erstarrende Öl wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht, so dass nur noch eine

geringe Menge braunen Harzes zurückblieb. Aus dem ersten wässrigen Filtrat schieden sich beim langsamen Erkalten weisse, federartige Krystalle ab, welche kein Halogen mehr enthielten. Die Mutterlauge von diesen Krystallen und die übrigen Filtrate, aus denen nichts auskrystallisierte, wurden mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung liess nach dem Verdunsten blättrige Krystalle zurück, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden. Die farblosen Krystalle wurden zur Analyse im Exsiccator getrocknet.

Analysen:

0,1893 g gaben 0,5242 g CO_2 und 0,1285 g H_2O entsprechend 0,14295 g C und 0,01426 g H.

0,2080 g gaben $v = 15$ ccm N bei $t = 23^0$ und $b = 765$ mm Barometerstand, $\omega = 20{,}888$ mm.

Berechnet:	Gefunden:
C = 75,42 %	75,52 %
H = 7,42 %	7,53 %
N = 8,00 %	8,17 %

Das Propyloxindol schmilzt bei 68—69°, es ist sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Äther, Benzol und Aceton, in kaltem Wasser löst es sich schwer, in heissem etwas leichter. Von heisser Natronlauge wird es gelöst und beim Erkalten unverändert abgeschieden.

Durch Einwirkung von N_2O_3 auf die wässrige Lösung fand nur eine gelbe Trübung statt. Die Oxydation von Propyloxindol mit alkalischer Permanganatlösung erfolgt auch hier leicht. Nachdem genügend Permanganat zugegeben worden war, wurde die Lösung mit Salzsäure versetzt, mit Äther ausgeschüttelt und der Rückstand nach Verdampfen des Äthers in Wasser in der Hitze gelöst, aus welchem beim Erkalten rote Nadeln auskrysallisierten, die als Propylspendoisatin erkannt wurden. Mit Bromwasser giebt die wässrige Lösung des Propyloxindols eine bromhaltige Fällung, welche, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 125° schmilzt.

Auch bei der Darstellung des Propyloxindols gelang es mir nicht, trotz mannigfaltiger Versuche, als Zwischenprodukt der Reduktion Monobrompropyloxindol zu erhalten, die Reduktion führte immer zu Propyloxindol.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landesuniversität zu Rostock angefertigt.

Es ist mir eine willkommene Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung, die er mir während meiner Arbeit zu Teil werden liess.